

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/025718 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/308
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009848
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 4 日 (04.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-269291 2002 年 9 月 13 日 (13.09.2002) JP  
特願 2002-346823  
2002 年 11 月 29 日 (29.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板野 充司

(ITANO, Mitsushi) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 金村 崇 (KANEMURA, Takashi) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 百田 博史 (MOMOTA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 渡邊 大祐 (WATANABE, Daisuke) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

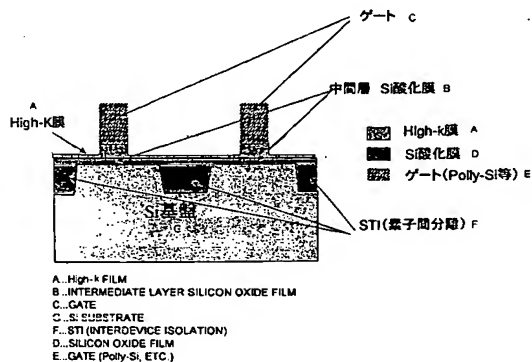
(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,

[続葉有]

(54) Title: ETCHANT AND ETCHING METHOD

(54) 発明の名称: エッチング液及びエッチング方法



(57) Abstract: An etchant preferable to etch an object on which a film (a high-k film) having a relative dielectric constant of not less than 8 and a silicon oxide film are formed, wherein the etching rate of the high-k film is not less than 2 Å/min., and the ratio of the etching rate of a thermal oxide film (THOX) to that of the high-k film is not more than 50. A mixture of a hydrogen fluoride (HF) and various ether organic solvents is preferably used as the etchant.

(57) 要約:

本発明は、比誘電率が 8 以上の膜 (High-k 膜) とシリコン酸化膜とが表面に形成されたものをエッチング処理するのに好適なエッチング液であって、High-k 膜のエッチングレートが 2 Å/分以上であり、熱酸化膜 (THOX) と High-k 膜のエッチングレートの比が 50 以下であるものを提供する。前記エッチング液としては、フッ化水素 (HF) と種々のエーテル系有機溶媒とを混合したものが好ましく使用される。



NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## エッチング液及びエッチング方法

## 技術分野

本発明は、エッチング液、エッチング処理物の製造方法及び該方法により得ることがで  
5 きるエッチング処理物に関する。

## 背景技術

近年、半導体デバイスの微細化に伴いゲートの幅を狭めることが必要となっているの  
で、スケーリング則に従いゲート絶縁膜の実効膜厚を薄くする必要があるが生じている。しかし  
ながら、シリコンデバイスにおいてゲート絶縁膜として現在用いられている  $\text{SiO}_2$  膜をさら  
10 に薄くすると、リーク電流の増加や信頼性の低下といった問題が生じる。これに対して高  
誘電体材料(High-k 材料)をゲート絶縁膜に用いることで物理膜厚を増加する方法が提  
案されている。かかる高誘電体材料としては、酸化ハフニウム等、酸化ジルコニウム膜等  
があるが、これら High-k 膜は、一般に耐エッチング性が非常に高い。また、High-k 膜を  
エッチングできるようなエッチング液であっても、High-k 膜のエッチングプロセス前に Si  
15 基板上に成膜、形成された THOX、TEOS 等の Si 酸化膜に対するエッチング速度があ  
まりにも速いと、これらの Si 酸化膜の機能が発揮できない程度までエッチングされてしま  
うので好ましくない。従って、High-k 膜をエッチングでき、且つシリコン酸化膜のエッチン  
グ速度が抑えられたエッチング液が求められている(例えば、Experimental observation  
of the thermal stability of High-k gate dielectric material on silicon , P.S.Lysaght et al,  
20 Journal of Non-Crystalline Solids, 303(2002)54-63; Integration of High-k Gate stack  
systems into planar CMOS process flows, H.R.Huff et al, IWGI 2001,Tokyo; Selective  
& Non-Selective Wet Etching, M.Itano et al, Wafer Clean & Surface Prep Workshop,  
International Sematech を参照。 )。

本発明は、High-k 膜をエッチングでき、且つシリコン酸化膜のエッチング速度  
25 が抑えられたエッチング液を提供することを主な目的とする。

## 図面の簡単な説明

図1は、本発明の被処理物の一例の模式図を示す。

## 発明の開示

即ち、本発明は下記の各項に示す発明に係る。

- 項1. 比誘電率が8以上の膜(High-k 膜)のエッチングレートが2 Å/分以上であり、熱酸化膜(THOX)と High-k 膜のエッチングレートの比([THOX のエッチングレート]/[High-k 膜のエッチングレート])が50以下であるエッチング液。
- 項2. High-k 膜の比誘電率が 15 以上である項1に記載のエッチング液。
- 5 項3. High-k 膜が、酸化ハフニウム膜、酸化ジルコニウム膜又は酸化ランタン膜である項1に記載のエッチング液。
- 項4. High-k 膜が、ハフニウムシリケート(HfSiO<sub>x</sub>)、ハフニウムアルミネート(HfAlO)、HfSiON、HfAlON、ZrSiO、ZrAlO、ZrSiON、ZrAlON、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、HfON、ZrON および Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項1に記載のエッチング液。
- 10 項5. 熱酸化膜のエッチング速度が、100 Å/分以下である項1に記載のエッチング液。
- 項6. フッ化水素(HF)を含む、項1に記載のエッチング液。
- 項7. フッ化水素濃度が3mass%以上である項1に記載のエッチング液。
- 項8. フッ化水素及びヘテロ原子を有する有機溶媒を含む項1に記載のエッチング液。
- 15 項9. ヘテロ原子を有する有機溶媒が、エーテル系化合物、ケトン系化合物、含硫黄複素環化合物である項8に記載のエッチング液。
- 項10. ヘテロ原子を有する有機溶媒が、エーテル系化合物である項9に記載のエッチング液。
- 項11. エーテル系化合物が、一般式(1)
- 20 
$$R^1-O-(CH_2CH_2-O)_n-R^2 \quad (1)$$
- [式中、nは1、2、3または4を示し、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は同一または異なって水素原子、低級アルキル基又は低級アルキルカルボニル基を示す(但し、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は同時に水素原子となることはない。)]で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である項10に記載のエッチング液。
- 25 項12. エーテル系化合物の比誘電率が、30以下である項10に記載のエッチング液。
- 項13. ヘテロ原子を有する有機溶媒が、分子内に少なくとも1つのカルボニル基を含む項8に記載のエッチング液。
- 項14. ヘテロ原子を有する有機溶媒が、分子内に少なくとも1つの水酸基を含む項8に記載のエッチング液。

項15. エーテル系化合物が、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、フラン、フルフラール、γ-ブチロラクトン、モノグリライム、ジグリライム及びジオキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種である項10に記載のエッチング液。

項16. エーテル系化合物が、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリ  
5 コールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリ  
コールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコー  
ルジエチルエーテル、トリエチレングリコールエチルメチルエーテル、テトラエチレングリ  
コールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリ  
10 コールジメチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種である項10に記載のエッ  
チング液。

項17. エーテル系化合物が、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチ  
レングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルア  
セテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ  
15 エチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエ  
チレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびトリエチレングリコールモノエチル  
エーテルアセテートからなる群より少なくとも1種である項10に記載のエッチング液

項18. エーテル系化合物が エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコ  
ールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリエチレングリコ  
ールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコ  
20 ールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコー  
ルモノプロピルエーテルおよびプロピレングリコールモノブチルエーテルからなる群より  
選ばれる少なくとも1種である項10に記載のエッチング液。

項19. 含硫黄複素環化合物が、スルホラン及びプロパンスルトンより選ばれる少なく  
とも1種である項9に記載のエッチング液。

25 項20. フッ化水素(HF)、ヘテロ原子を含む有機溶媒及び水を含み、HF:ヘテロ原  
子を含む有機溶媒:水=3mass%以上:50~97mass%:10mass%以下である項1に記  
載のエッチング液。

項21. 項1に記載のエッチング液を用いて、シリコン酸化膜及び比誘電率が8以上の膜を有し、比誘電率が8以上の膜の上にゲート電極が形成された被エッチング物をエッチング処理するエッチング処理物の製造方法。

項22. 項21の方法により得ることができるエッチング処理物。

5

本発明のエッチング液は、熱酸化膜（THOX）と比誘電率の高い膜（High-k 膜）のエッチングレートの比（[THOX のエッチングレート] / [High-k 膜のエッチングレート]）が50以下である。本発明の好ましい実施形態によれば、本発明のエッチング液は High-k 膜のエッチングレートが2 Å/分以上、好ましくは  
10 約5 Å/分以上、より好ましくは10～30 Å/分程度である。

比誘電率の高い膜（High-k 膜）として、比誘電率が8以上程度、好ましくは15程度以上、より好ましくは20～40程度の膜が用いられる。比誘電率の上限は50程度である。このような High-k 膜の材料として、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、ハフニウムシリケート（HfSiO<sub>x</sub>）、ハフニウムアルミ  
15 ネート（HfAlO<sub>x</sub>）、HfSiON、HfAlON、ZrSiO<sub>2</sub>、ZrAlO<sub>2</sub>、ZrSiON、ZrAlON、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、HfON、ZrON、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などが挙げられる。これらの材料の比誘電率は、アルミナ=8.5～10、アルミネート類（HfAlO<sub>2</sub>、HfAlON、ZrAlO<sub>2</sub>、ZrAlON）=10～20、シリケート（HfSiO<sub>2</sub>、HfSiON、ZrSiO<sub>2</sub>、ZrSiON）類=10-20、酸化ハフニウム=24、酸化ジルコニウム=11～20である。

20 本発明のエッチング液は、THOX と High-k 膜のエッチングレートの比（THOX のエッチングレート/High-k 膜のエッチングレート）が50以下であり、好ましくは20程度以下、より好ましくは10程度以下、さらに好ましくは5程度以下、特に好ましくは1以下程度である。さらに好ましくは、1/10以下程度である。

High-k 膜と THOX のエッチングレートの比が上記の範囲であると、以下の理由  
25 から好ましい。

半導体素子の製造工程において、High-k ゲート酸化膜のエッチングプロセス時には、Si 基板上には、STI（Shallow Trench isolation）等の IC の素子間分離に、Si 酸化膜が成膜されており、また、ゲート酸化膜においても、High-k 酸化層と Si 基板間に、Si 酸化膜の中間層が薄く形成されている（図1参照）。High-k ゲート酸

化膜のエッチングプロセスにおいて、High-k 膜がオーバーエッチした際、これらの下地の膜がエッチングされると、これら膜の機能に支障をきたし、問題となる。従って、Si 酸化膜がエッチされず、High-k 膜のみをエッチングできるようなエッチング液が理想的であるが、High-k 膜の膜厚、及びエッチング速度の均一性が高く、かつジャストエッチがなされれば、これらの Si 酸化膜はエッチされないため問題ない。選択比が上記のような範囲であれば、エッチング時間を調整するなどして Si 酸化膜をエッチしないように制御できる範囲であるので好ましい。上記の選択比であれば、High-k 膜をオーバーエッチした場合であっても、Si 酸化膜の機能に支障をきたさないオーバーエッチの範囲に制御することが可能である。或いは、中間層の Si 酸化膜は、サイドからエッチされるので、エッチされるのに時間がかかり、上記したような選択比であれば、問題のない範囲内でのエッチングに制御することが可能となる。

本発明のエッチング液は、High-k 膜のエッチングレートが、約2 Å/分以上、好ましくは約5 Å/分以上程度、より好ましくは約10 Å/分以上である。

15 High-k ゲート酸化膜ウェットエッチングプロセスにおける、スループットの観点から、2 Å/分以上が望ましい。

High-k 膜のエッチングレートが2 Å/分以上であり、High-k 膜と熱酸化膜(THOX)のエッチングレートの比が50以下であるという条件は、当該エッチング液がエッチング可能な温度範囲内であれば、いずれかの温度で満たせばよく、本発明のエッチング液は、所望の温度で上記2つの条件を満たすようなエッチング液であればよい。好ましくは、20℃以上のいずれかの温度で上記2つの要件を満たすようなエッチング液であればよく、より好ましくは20℃～溶媒の沸点のいずれかの温度、さらに好ましくは20～90℃のいずれかの温度、さらに好ましくは、20～60℃のいずれかの温度、好ましくは、20～30℃で上記要件を満たすようなエッチング液であればよい。

25 本発明のエッチング液は、THOX のエッチングレートが、100 Å/分以下程度、好ましくは50 Å/分以下程度、より好ましくは20 Å/分以下程度である。より好ましくは、1 Å/分以下程度である。この場合の液温は、エッチング液の種類に応じて異なり、当該エッチング液がエッチング可能な温度範囲内であればいずれの温度であってもよく、好ましくは、20℃以上のいずれかの温度、より好ましくは20℃～溶媒の沸点以下の温度範囲の

いずれかの温度、さらに好ましくは、20～60℃のいずれかの温度、好ましくは、20～30℃で上記要件を満たすようなエッチング液であればよい。

熱酸化膜 (THOX) に対して、High-k 膜を上記したような比でエッチングすることができれば、TEOS などの他のシリコン酸化膜に対しても、同様な比率でエッチングすることができる。

本発明のエッチング液のエッチングレートは、本発明のエッチング液を用いて各膜 (High-k 膜、THOX、TEOS等のシリコン酸化膜など) をエッチングし、エッチング前後での膜厚の差をエッチング時間で割って計算することにより求めることができる。

本発明のエッチング液としては、フッ化水素 (HF) を含むエッチング液、好ましくはフッ化水素、及びヘテロ原子を有する有機溶媒を含むエッチング液が例示される。

HFの含有量は、好ましくは3mass%以上程度、より好ましくは10mass%以上程度が好ましい。HFの含有量の上限値については、特に限定されるものではないが、好ましくは50mass%程度、より好ましくは35mass%程度、さらに好ましくは25mass%程度である。一般に、HFの含有量が多いと、High-k 膜のエッチングレートが高くなる傾向にある。一方、HFの含有量が少ないと、THOX と High-k 膜のエッチングレートの比 ( $[\text{THOX のエッチングレート}] / [\text{High-k 膜のエッチングレート}]$ ) が小さくなる傾向にある。従って、HFの濃度は、所望の High-k 膜のエッチングレートと、所望の THOX と High-k 膜のエッチングレートの比とに応じて、適宜設定することができる。

HFとしては、conc. フッ酸 (50mass%水溶液) を通常用いるが、水を含まないエッチング液が好ましい場合には、100%HFを用いることもできる。

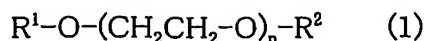
フッ化水素 (HF) を含むエッチング液の作成方法は、conc. フッ酸を用いる場合は、ヘテロ原子を有する有機溶媒にconc. フッ酸水を混合する。100%HF を用いる場合は、100%HF を液で混合するか、100%HF を希釈する。これらの混合、希釈の際は発熱に注意する。

ヘテロ原子を有する有機溶媒としては、エーテル系化合物、ケトン系化合物、含硫黄化合物などが好ましい。

これらの中でも、エーテル系化合物が好ましい。

エーテル系化合物としては、鎖状又は環状のいずれであってもよく、例えば、下記式 (1) で表されるような化合物が好ましく例示される。





[式中、nは1、2、3または4を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一または異なって水素原子、低級アルキル基又は低級アルキルカルボニル基を示す(但し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は同時に水素原子となることはない。)。]

- 5 低級アルキル基としては、炭素数1～3程度のアシル基が好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

低級アルキル基カルボニル基の低級アルキル基としては、炭素数1～3のアシル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基)が好ましく例示され、低級アルキル基カルボニル基としては、アセチル、プロピオニル、ブチ

- 10 リル、イソブチリルが例示される。

一般式(1)で表される好ましい化合物としてはモノグリム(n=1);ジグリム、ジエチレングリコールジエチルエーテル(n=2);トリエチレングリコールジメチルエーテル(n=3);テトラエチレングリコールジメチルエーテル(n=4)が挙げられる。

- 他のエーテル系化合物としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、フラン、フルフラール、γ-ブチロラクトン、ジオキサン等が挙げられる。

これらエーテル化合物の中でも、モノグリム、ジグリム、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン、γ-ブチロラクトンが好ましく、モノグリムが特に好ましい。

- 20 また、エーテル系化合物としては、比誘電率が30以下のものを好ましく用いることができる。比誘電率が30以下のエーテル系化合物としては、モノグリム、ジグリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。

ケトン系化合物としては、γ-ブチロラクトンなどの環状化合物が挙げられる。

含硫黄化合物としては、スルホラン、プロパンスルトンなどの環状化合物が挙げられる。

- 25 本発明のエッチング液は水を含んでいてもよい。水を含む場合の含有量は、10mass%以下、好ましくは5mass%以下、より好ましくは3mass%程度である。ただし、本発明のエッチング液としては、水を含まないものの方が好ましい。

本発明の好ましいエッチング液としては、

・HF:ヘテロ原子を含む有機溶媒(好ましくは、エーテル系化合物):水=3mass%以上:  
50~97mass%:10mass%以下  
が例示される。

より具体的には、下記のようなエッチング液が挙げられる。

- 5   ・HF:モノグリム:水=3~50mass%:50~97mass%:0~10mass%  
      ・HF:ジグリム:水=3~50mass%:50~97mass%:0~10mass%  
      ・HF:ジオキサン:水=3~50mass%:50~97mass%:0~10mass%  
      ・ HF:テトラヒドロフラン:水=3~50mass%:50~97mass%:0~10mass%  
      ・ HF:ジエチレングリコールジエチルエーテル:水  
10       =1~20mass%:70~99mass%:0~10mass%  
      ・ HF:トリエチレングリコールジメチルエーテル:水  
      =1~20mass%:70~99mass%:0~10mass%  
      ・ HF:テトラエチレングリコールジメチルエーテル:水  
      =1~20mass%:70~99mass%:0~10mass%  
15   本発明のエッチング液は、シリコン基板上に High-k 膜と、THOXやTEOS等のシリ  
      コン酸化膜とが表面に形成されたものを被エッチング物としてエッチング処理するのに好  
      適に使用できる。

- 例えば、半導体製造プロセスにおいて、シリコン基板上に、THOXやTEOS等のシリ  
コン酸化物をトレンチに埋め込んで素子分離領域を形成し、High-k 膜を形成した後、ゲー  
20 ト電極を形成し、次いで、例えばゲート電極をマスクとして、High-k 膜をエッチングしてゲ  
      ート絶縁膜を形成する際に用いることができる。

- なお、本発明のエッチング液を用いてエッチングする前に、少しだけ High-k 膜を残す  
ようにしてドライエッチングを行ってもよい。即ち、2段階のエッチングにより High-k 膜の  
エッチングを行う際、ドライエッチングにより High-k 膜の上部をエッチングし、残った  
25 High-k 膜を除去するためにウェットエッチを行う場合があり、本発明のエッチング液を当  
      該ウェットエッチに用いることができる。

本発明のエッチング方法において、エッチング液の温度は、所望のエッチング速度及  
び選択比で High-k 膜と THOX をエッチングできる限り特に限定されるものではなく、  
High-k 膜の種類、エッチング液の種類などに応じて適宜設定することができる。例えば、

フッ化水素を含むエッチング液であればフッ化水素濃度が高い場合は比較的低い温度で「High-k 膜のエッチングレートが $2 \text{ \AA} / \text{分}$ 以上である」という要件を満たすが、フッ化水素濃度が低い場合は、当該要件を満たすためには比較的高い温度でエッチングする必要がある。このように、エッチング液の成分の種類及び成分の配合割合に応じて、本発明の要件を満たすような温度に適宜設定すればよい。エッチング液の温度は、通常、20

5 ～90℃程度、好ましくは20～60℃程度である。

エッチング処理は、常法に従って行えばよく、例えば、被エッチング物を、エッチング液に浸漬させればよい。浸漬させる場合の時間は、所望のエッチング速度及び選択比で High-k 膜と THOX を所望の厚さエッチングできる限り特に限定されるものではなく、

10 High-k 膜の種類、エッチング液の種類、エッチング液の液温などに応じて適宜設定することができるが、通常、1～30分間程度、好ましくは1～10分間程度浸漬すればよい。

本発明のエッチング液を用いてエッチングを行った半導体基板は、慣用されている方法、(例えば、Atlas of IC Technologies: An Introduction to VLSI Processes by W. Maly, 1987 by The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc. に記載

15 された方法)に従って、様々な種類の半導体素子へと加工することができる。

本発明によれば、High-k膜をエッチングでき、且つシリコン酸化膜のエッチング速度が抑えられたエッチング液が提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

20 本発明の実施例について記述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### 実施例1～13及び比較例1～10

下記表1,2,3,4に示す組成でHF及び溶媒を含むエッチング液を調製した。シリコン基板上に、MOCVD 法によって成膜した酸化ハフニウム膜(MOCVD  $\text{HfO}_2$  Asdep)、その成膜後にアニール処理した酸化ハフニウム膜(MOCVD  $\text{HfO}_2$  Anneal)、MOCVD 法によ

25 って成膜してアニール処理したハフニウムシリケート膜( $\text{HfSiO}$ )、MOCVD 法によって成膜してアニール処理したアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、及び熱酸化膜(THOX)をそれぞれ形成した試験基板に対するエッチングレート及び選択比を求めた。

エッチングレートは、エッチング前後での膜厚の差をエッチング時間で割って計算したものである。

膜厚は、Rudolf Research 社 Auto EL-III エリブリメータを用いて測定した。

エッチングは、エッチング液に試験基板を10分間浸漬することにより行った。

- エッチング温度50℃の各エッチング液での、MOCVD HfO<sub>2</sub>Asdep、MOCVD HfO<sub>2</sub> Anneal、及び熱酸化膜(THOX)に対するエッチング速度及びこれら膜に対するエッチングの選択比を実施例1～6及び比較例1～6として表1に示す。

同 HF 濃度、同水濃度(0%)、及び同エッチング温度(60℃)における請求項9で述べたエーテル系化合物溶媒での、MOCVD HfO<sub>2</sub>Asdep、MOCVD HfO<sub>2</sub> Anneal、及び熱酸化膜(THOX)に対するエッチング速度及びこれら膜に対するエッチングの選択比を実施例7～11 及び比較例 7～8 として表2に示す。

- 10 モノグライムと HF の無水フッ酸混合液での、MOCVD HfSiOAnneal 膜、MOCVD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Anneal 膜、及び熱酸化膜(THOX)に対するエッチング速度及びこれら膜に対するエッチング選択比を実施例 12～13 及び比較例 9～10 として表3, 4に各々示す。

表 1

表 1

	溶媒	HF 濃度 (mass%)	水濃度 (mass%)	エッチ ング 温度 (°C)	エッチング速度 (Å/分)				エッチング速度選択比	
					MOCVD HfO <sub>2</sub> Asdep	MOCVD HfO <sub>2</sub> Anneal	THOX	(THOX /MOCVD HfO <sub>2</sub> Asdep)	(THOX /MOCVD HfO <sub>2</sub> Anneal)	
実施例 1	モノグライム	25	0	50	5.7	4.8	20	3.5	4	
実施例 2	ジグライム	25	0	50	5.4	3.6	32	6	9	
実施例 3	1,4-ジオキサン	25	0	50	2.3	2.1	29	14	14	
実施例 4	テトラヒドロ フラン	25	0	50	3.1	2.9	52	17	18	
実施例 5	スルホラン	20	0	50	9.5	7.4	90	9	12	
実施例 6	γ-ブチロ ラクトン	15	0	50	3.4	3.1	70	21	23	
比較例 1	DMSO	25	0	50	3.6	3.1	270	75	87	
比較例 2	NMP	25	0	50	3.6	3	370	103	123	
比較例 3	エチレン グリコール	23	0	50	2.4	1.9	500	208	263	
比較例 4	I P A	25	0	50	10.2	9.8	2300	225	235	
比較例 5	水	25	0	50	9	8.1	7500	833	926	
比較例 6	酢酸	25	0	50	10.4	10.1	9000	865	891	

表 2 HF 濃度、エッチング温度が同条件における各溶媒のエッチング速度選択比の比較

	溶媒		HF 濃度 (mass%)	水濃度 (mass%)	エッチング 温度 (°C)	エッチング速度 (Å/分)				エッチング速度選択比	
	種類	濃度 (mass%)				MOCVD HfO2 Asdep	MOCVD HfO2 Anneal	THOX	(THOX/MOCVD HfO Asdep)	(THOX/MOCVD HfO Anneal)	
実施例 7	モノグリコール	80	20	0	60	6.5	5.6	7.1	1.1		1.3
実施例 8	ジグリコール	80	20	0	60	8	6.5	25	3.1		3.8
実施例 9	ジェチレングリコール ジエチルエーテル	80	20	0	60	7.8	6.6	23.5	3.0		3.6
実施例 10	トリエチレングリコール ジメチルエーテル	80	20	0	60	6	5.1	24.4	4.1		4.8
実施例 11	エチレングリコール モノメチルエーテル	80	20	0	60	8.9	7.4	99	11		13.4
比較例 7	エチレングリコール	80	20	0	60	7	6	402	57		67
比較例 8	水	80	20	80	60	12	10	7900	658		790

表 3 HfSiO

	溶媒		HF 濃度	水濃度	エッチング温度	エッチング速度 (Å/分)		エッチング速度比 (THOX/HfSiO)
	種類	濃度 (mass%)				MOCVD HfSiO Anneal	THOX	
実施例 12	モノグリウム	80	20	0	23	9	2	0.22
比較例 9	フッ化水素酸	80	20	80	23	35	2000	57

表4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	溶媒 種類	濃度(mass%)	HF 濃度 (mass%)	水濃度 (mass%)	エッチング温 度 (°C)	エッチング速度(Å/ 分)		エッチング速度 比 (THOX/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
						MOCVD Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Anneal	THOX	
実施例 13	モノグリウム	80	20	0	60	15	7	0.5
比較例 10	フッ化水素酸	80	20	80	23	5	2000	400



## 請求の範囲

1. 比誘電率が8以上の膜(High-k 膜)のエッチングレートが2 Å/分以上であり、熱酸化膜(THOX)とHigh-k 膜のエッチングレートの比([THOX のエッチングレート]/[High-k 膜のエッチングレート])が50以下であるエッチング液。
2. High-k 膜の比誘電率が 15 以上である請求項1に記載のエッチング液。
3. High-k 膜が、酸化ハフニウム膜、酸化ジルコニウム膜又は酸化ランタン膜である請求項1に記載のエッチング液。
4. High-k 膜が、ハフニウムシリケート(HfSiO<sub>x</sub>)、ハフニウムアルミネート(HfAlO)、HfSiON、HfAlON、ZrSiO、ZrAlO、ZrSiON、ZrAlON、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、HfON、ZrON および Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1に記載のエッチング液。
5. 熱酸化膜のエッチング速度が、100 Å/分以下である請求項1に記載のエッチング液。
6. フッ化水素(HF)を含む、請求項1に記載のエッチング液。
7. フッ化水素濃度が3mass%以上である請求項1に記載のエッチング液。
8. フッ化水素及びヘテロ原子を有する有機溶媒を含む請求項1に記載のエッチング液。
9. ヘテロ原子を有する有機溶媒が、エーテル系化合物、ケトン系化合物、含硫黄複素環化合物である請求項8に記載のエッチング液。
10. ヘテロ原子を有する有機溶媒が、エーテル系化合物である請求項9に記載のエッチング液。
11. エーテル系化合物が、一般式(1)
 
$$R^1-O-(CH_2CH_2-O)_n-R^2 \quad (1)$$
12. [式中、nは1、2、3または4を示し、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は同一または異なって水素原子、低級アルキル基又は低級アルキルカルボニル基を示す(但し、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は同時に水素原子となることはない。)]で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項10に記載のエッチング液。

12. エーテル系化合物の比誘電率が、30以下である請求項10に記載のエッチング液。
13. ヘテロ原子を有する有機溶媒が、分子内に少なくとも1つのカルボニル基を含む請求項8に記載のエッチング液。
- 5 14. ヘテロ原子を有する有機溶媒が、分子内に少なくとも1つの水酸基を含む請求項8に記載のエッチング液。
15. エーテル系化合物が、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、フラン、フルフラール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、モノグライム、ジグライム及びジオキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項10に記載のエッチング液。
- 10 16. エーテル系化合物が、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールエチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項10に記載のエッチング液。
- 15 17. エーテル系化合物が、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびトリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる群より少なくとも1種である請求項10に記載のエッチング液。
- 20 18. エーテル系化合物が、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルおよびプロピレングリコールモノブチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項10に記載のエッチング液。
- 25

19. 含硫黄複素環化合物が、スルホラン及びプロパンスルトンより選ばれる少なくとも1種である請求項9に記載のエッチング液。

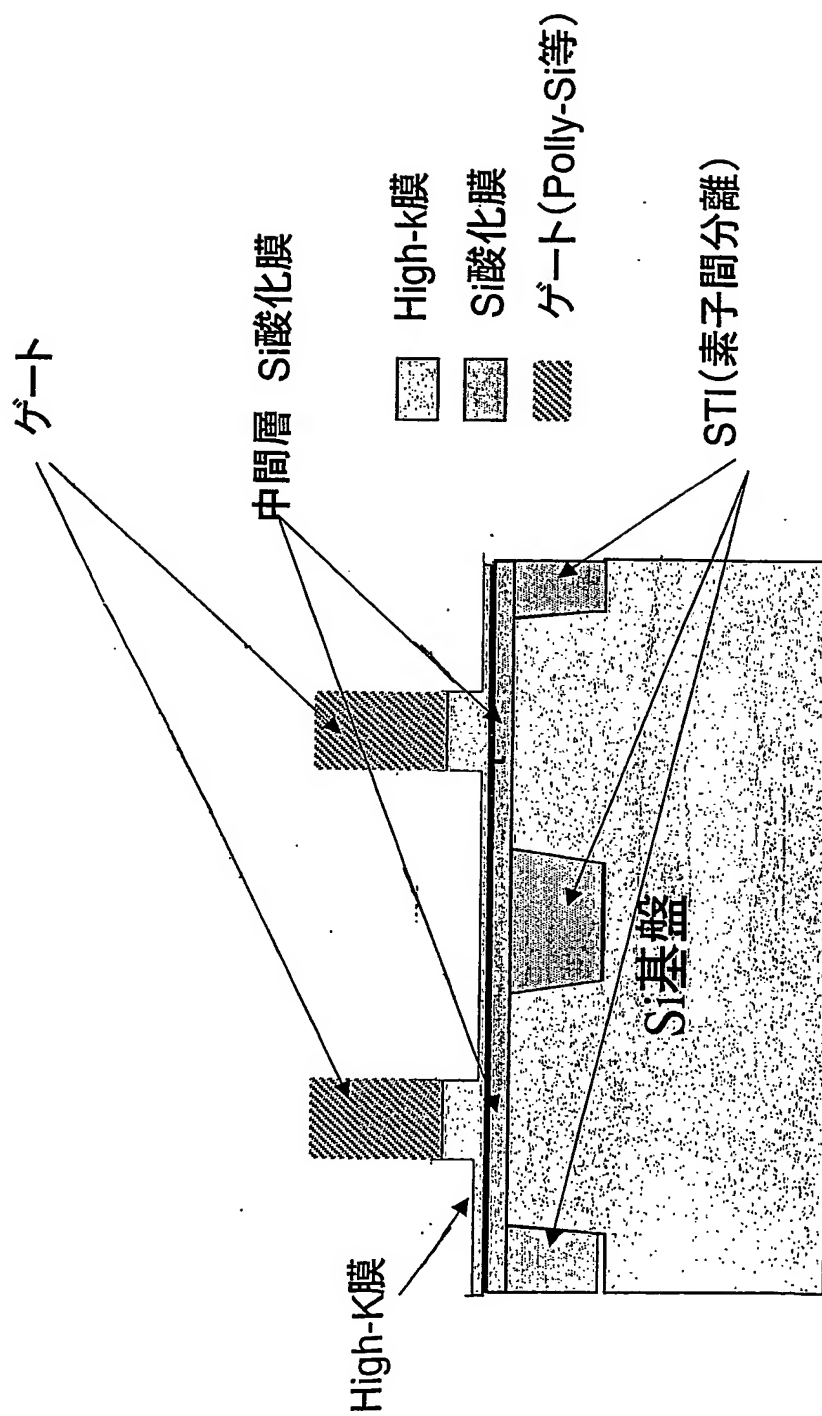
20. フッ化水素(HF)、ヘテロ原子を含む有機溶媒及び水を含み、HF:ヘテロ原子を含む有機溶媒:水=3mass%以上:50~97mass%:10mass%以下である請求項1に  
5 記載のエッチング液。

21. 請求項1に記載のエッチング液を用いて、シリコン酸化膜及び比誘電率が8以上の膜を有し、比誘電率が8以上の膜の上にゲート電極が形成された被エッチング物をエッチング処理するエッチング処理物の製造方法。

22. 請求項21の方法により得ることができるエッチング処理物。

1 / 1

Fig. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09848

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/308

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/306, 21/308

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-234325 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 August, 2003 (22.08.03), Par. No. [0004] (Family: none)	1-7, 21, 22
E, X	JP 2003-273068 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 26 September, 2003 (26.09.03), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-7, 21, 22
E, X	JP 2003-273066 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 26 September, 2003 (26.09.03), Full text; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-5, 21, 22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search  
27 October, 2003 (27.10.03)

 Date of mailing of the international search report  
11 November, 2003 (11.11.03)

 Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09848

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-257952 A (Kishimoto Sangyo Co., Ltd.), 12 September, 2003 (12.09.03), Full text (Family: none)	1-5, 21, 22
A	JP 08-220771 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 30 August, 1996 (30.08.96), Full text (Family: none)	1-22

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01L 21/308

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01L 21/306, 21/308

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	J P 2003-234325 A (松下電器産業株式会社) 2003. 08. 22, 【0004】 (ファミリーなし)	1-7, 21, 22
E, X	J P 2003-273068 A (大日本スクリーン製造株式会 社) 2003. 09. 26, 全文, 図1 (ファミリーなし)	1-7, 21, 22
E, X	J P 2003-273066 A (大日本スクリーン製造株式会 社) 2003. 09. 26, 全文, 図1, 図2 (ファミリーなし)	1-5, 21, 22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 10. 03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井 英夫

4R

9631

(印)

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	J P 2003-257952 A (岸本産業株式会社) 2003. 09. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 21, 22
A	J P 08-220771 A (大日本印刷株式会社) 1996. 08. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-22